

METHOD FOR PURIFYING HYDROXYSILOXANE COMPOUND

Patent Number: JP10017670
Publication date: 1998-01-20
Inventor(s): YAMAMOTO YUICHI; AYAMA KYOICHI
Applicant(s):: CHISSO CORP
Requested Patent: ☐ JP10017670
Application Number: JP19960191529 19960702
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G77/34 ; C07F7/08 ; C07F7/20 ; C08G77/12 ; C08G77/38
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a purifying method whereby a hydroxysiloxane compound having good transparency and a high purity can be obtained at good efficiency.

SOLUTION: This method comprises subjecting a hydrogen-modified siloxane compound and an unsaturated alcohol compound to a hydrosilylation reaction without protecting the hydroxyl group of the unsaturated alcohol compound to synthesize a hydroxysiloxane compound and purifying the hydroxysiloxane compound from the reaction solution. In this method, unreacted unsaturated alcohol and colored impurities are extracted from the hydroxysiloxane compound by adding an alcohol and/or water to the reaction solution.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17670

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/34	NUE		C 0 8 G 77/34	NUE
C 0 7 F 7/08			C 0 7 F 7/08	Y
7/20			7/20	
C 0 8 G 77/12	NUG		C 0 8 G 77/12	NUG
77/38	NUF		77/38	NUF
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-191529

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月 2 日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番32号

(72) 発明者 山元 祐一

熊本県水俣市陣内 2 - 11 - 1

(72) 発明者 阿山 亨一

熊本県水俣市築地 4 番218号

(74) 代理人 井理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性が良く、純度の高いヒドロキシル基含有シロキサン化合物を効率良く得ることのできる精製方法を提供することである。

【解決手段】 ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロキサン化合物を精製する方法において、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を抽出除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロキサン化合物を精製する方法において、反応液にアルコールおよび/または水を添加し、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を抽出除去することを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法。

【請求項2】ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロキサン化合物を精製する方法において、反応液に親水性樹脂および/または親アルコール性樹脂を添加し、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を吸着除去することを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法。

【請求項3】ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロキサン化合物を精製する方法において、反応液に吸着剤を添加し、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を吸着除去することを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法に関する。さらに詳しくは、透明性が良く、純度の高いヒドロキシル基含有シロキサン化合物を効率良く得ることのできる精製方法に関する。

【0002】

【背景技術】従来よりポリシロキサン化合物がもつ撥水性、非粘着性、防汚性などのユニークな界面特性を合成樹脂に付与する目的で、シリコーン樹脂、シリコーンオイル等のポリシロキサン化合物が種々の合成樹脂にブレンドまたは化学的に結合されて用いられている。しかし、シリコーン樹脂は多くの合成樹脂との相溶性に乏しいため、単なるブレンドではブリード現象が起きる場合がある。この場合には反応性官能基を備えたシロキサン化合物を用いて改質が図られている。

【0003】ポリオール反応性水酸基の反応により合成される、例えばポリウレタンやポリエステルなどの高分子化合物の改質シロキサンとしては、通常、片末端、両末端または側鎖の部位に水酸基を一つまたは二つ以上

有するヒドロキシル基含有シロキサン化合物が用いられている。これらのヒドロキシル基含有シロキサン化合物は、一般に、片末端、両末端または側鎖の部位がハイドロジェン変性されたシロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とのヒドロシリル化反応で合成されるが、シロキサン化合物中のSi-H基と不飽和アルコール化合物中の-OH基との間で、副反応である脱水素反応が生じ、目的とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の収率が極端に低下したり、また不純物として製品中に残存する等の問題が発生する。

【0004】このため、従来では、ヒドロシリル化反応を行う前に、不飽和アルコール化合物の水酸基を適当な保護基、例えばトリメチルシリル基やアセチル基で保護し、ヒドロシリル化反応後に、脱トリメチルシリル化や脱アセチル化等により保護基を離脱させる方法が採用されている（特開平4-88024号公報、特開昭59-229524号公報、特開昭62-195389号公報、特願昭62-23888号）。しかしながら、上記方法では製造工程が長くなるという欠点があり、また保護基の離脱の際に副反応が生じ、結果的に収率が向上しない場合がある（特開平4-88024号公報）。

【0005】この様な欠点を回避するために、不飽和アルコール化合物の水酸基を保護せずにハイドロジェン変性シロキサン化合物とヒドロシリル化してヒドロキシル変性シロキサン化合物を合成する製法が精力的に研究されている。例として、POLYMER, 30, 553 (1989)並びにPolym. J., 19, 1091 (1987)において、不飽和アルコール化合物をハイドロジェン変性シロキサン化合物に対して50~150倍モルの大過剰使用する製法が開示されており、特願平07-325630号において、ジクロロジピリジン白金(II)型触媒を使用する製法が開示されており、特願平08-037833号において、白金のビニルシロキサン錯体を触媒として用いる製法が開示されている。

【0006】しかし、これらの方法においては、反応後に、未反応の不飽和アルコール化合物が反応液中に過剰に存在している。そのため、通常真空蒸留により過剰の不飽和アルコール化合物の除去を行わなければならない。不飽和アルコール化合物の沸点が低い場合には、真空蒸留により比較的容易に過剰分の不飽和アルコールを除去できるが、沸点が高い場合には、真空蒸留等では除去が実に困難である。また、上記製法においては、ヒドロシリル化反応時および反応終了後に反応液から過剰の不飽和アルコールを真空蒸留により除去する時に、着色が生じることがあり、用途によっては使用できなくなることがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記従来技術の問題を解決し、透明性が良く、純度の高いヒドロキシル基含有シロキサン化合物を効率良く得ること

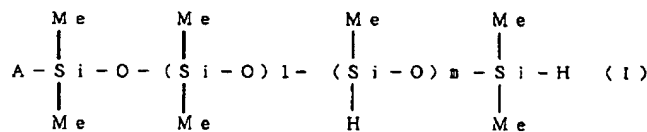
のできる精製方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決する為の手段】本願で特許請求される発明は、以下の通りである。

(1) ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロキサン化合物を精製する方法において、反応液にアルコールおよび／または水を添加し、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を抽出除去することを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法。

【0009】(2) ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロ



【0013】(ただし、式中の l および m は、 $l+m$ が0～1000の範囲であり、Aは水素、メチル基またはブチル基である。)で表される化合物、具体的には、ペンタメチルジシロキサン等が挙げられる。

キサン化合物を精製する方法において、反応液に親水性樹脂および／または親アルコール性樹脂を添加し、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を吸着除去することを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法。

【0010】(3) ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とを上記不飽和アルコール化合物のヒドロキシル基を保護することなしにヒドロシリル化反応を行ってヒドロキシル基含有シロキサン化合物を合成した後、反応液中からヒドロキシル基含有シロキサン化合物を精製する方法において、反応液に吸着剤を添加し、未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を吸着除去することを特徴とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物の精製方法。

【0011】本発明に用いられるハイドロジェン変性シロキサン化合物としては、下記一般式(I)

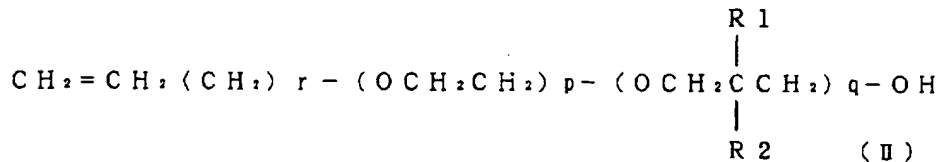
【0012】

【化1】

【0014】本発明に用いられる不飽和アルコール化合物としては、下記一般式(II)

【0015】

【化2】



【0016】(ただし、式中の r は0～7の整数、 p は0～10の整数、また q は0または1、R1は水素、メチル基またはエチル基、R2はヒドロキシル基またはヒドロキシメチル基を意味する。)で表される化合物、具体的にはアリルアルコール、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル等が挙げられる。

【0017】ハイドロジェン変性シロキサン化合物と不飽和アルコール化合物とのヒドロシリル化反応においては、不飽和アルコール化合物は、ハイドロジェン変性シロキサン化合物が有するヒドロシリル基に対して不飽和アルコール化合物を1.1倍モル以上に用いるのが好ま

しい。不飽和アルコール化合物の量が1.1倍モル未満では不純物が生成されやすく、高収率および高純度のものが得難くなる。過剰の不飽和アルコールを使用しても反応そのものに悪影響を及ぼすことはないが、必要以上に使用する理由がない限りは、製造コストを鑑み、おおむね1.2～2倍モル程度でよい。

【0018】必要に応じて反応触媒を使用してもよく、中でもジクロロジピリジン白金(II)や白金のビニルシロキサン錯体等が反応効率を向上させるのに適している。このような反応触媒は、ハイドロジェン変性シロキサン化合物に対して、 10^{-7} ～ 10^{-2} 倍モルの範囲の量で用いるのが好ましく、 10^{-6} ～ 10^{-3} 倍モルがより好ましい。

【0019】反応温度は、使用する不飽和アルコール化合物によって異なるが、反応温度が高すぎる場合には、副反応が生じる恐れがあるため、好ましくは20℃～80℃で行うのが良い。ハイドロジェン変性シロキサン化

合物のヒドロシシル基濃度が高いと、発熱量が大きくなり、反応温度は必然的に上昇するが、短時間であれば副反応は生じることはない。しかしながら、ヒドロシシル基濃度が高い場合には、より好ましくは反応温度を室温で行うか、または60℃以上で行う場合には、ハイドロジェン変性シロキサン化合物をフィードして反応させるとよい。反応の完結は、赤外吸収によりヒドロシシル基の吸収が認められなくなることで確認できる。

【0020】ヒドロキシル化反応終了後、反応液中から未反応の不飽和アルコールおよび反応に起因して生じる着色性不純物を除去し、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物のみを得るために、反応液の精製を行う。本発明の精製方法においては、反応液にアルコールおよび／または水（以下、アルコール等と言う。）を添加する方法、親水性樹脂および／または親アルコール性樹脂（以下、親水性樹脂等と言う。）を添加する方法、吸着剤として活性炭やシリカゲル等を添加する方法のいずれかの精製方法を用いる。

【0021】アルコール等を添加する方法は、反応液中に所定量のアルコール等を添加し、攪拌することにより、反応液中から未反応の不飽和アルコールおよび反応に起因する着色性不純物をアルコール等へ抽出した後、反応液を静置し、生成物であるヒドロキシル基含有シロキサン化合物の層とアルコール等の層とを分離し、アルコール等を未反応の不飽和アルコールと共に除去する方法である。この時、使用するアルコール等の量は、除去する不飽和アルコール化合物や生成物の分子量によって異なるが、生成物に対して10重量%～500重量%が好ましく、20重量%～100重量%がより好ましい。

【0022】アルコールの具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコールなどが挙げられる。水を使用する場合には、水道水、蒸留水、脱イオン水、超純水等が使用できるが、用途によっては、イオン性不純物が存在すると不都合が生じる恐れがあるので、好ましくは、蒸留水、脱イオン水、超純水を用いるのがよい。水単独で精製を実施しても差し支えないが、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物層と水層との分離に時間がかかることもあり、好ましくは、水とアルコールの混合物を使用するのがよい。この場合、水とアルコールの混合重量比は、5:1～1:10が好ましく、2:1～1:5がより好ましい。

【0023】親水性樹脂等を添加する方法は、反応液中に所定量の親水性樹脂等を添加し、攪拌することにより反応液中に存在する未反応の不飽和アルコールおよび反応に起因する着色性不純物を親水性樹脂等に吸着させた後、反応液を加圧または減圧ろ過して、未反応の不飽和

アルコールおよび／または反応に起因する着色性不純物を除去する方法である。この時、使用する親水性樹脂等の量は、除去する不飽和アルコール化合物や生成物の分子量によって異なるが、生成物に対して0.1重量%～20重量%が好ましく、0.5重量%～10重量%がより好ましい。親水性樹脂等の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、シリカゲルなどが挙げられる。

【0024】吸着剤を添加する方法は、反応液中に所定量の吸着剤を添加し、一晩攪拌することにより反応液中に存在する未反応の不飽和アルコールおよび反応に起因する着色性不純物を吸着剤に吸着させた後、反応液を加圧または減圧ろ過して、未反応の不飽和アルコールおよび／または反応に起因する着色性不純物を除去する方法である。この方法は、真空蒸留によって、反応液から未反応の不飽和アルコールを除去する際に発生する着色性不純物を除去するのに効果的な方法であり、特に、高い沸点を有する未反応の不飽和アルコールを除去する時に発生しやすい着色性不純物と未反応の不飽和アルコールとを除去するのに適した方法である。そのため、この方法を実施する前に、真空蒸留によってあらかじめ反応液から未反応の不飽和アルコールを除去しておき、十分に除去できなかった未反応の不飽和アルコールや着色性不純物を除去する方法として用いるのが効率的である。

【0025】この時、使用する吸着剤の量は、除去する不飽和アルコール化合物や生成物の分子量によって異なるが、生成物に対して0.1重量%～20重量%が好ましく、0.5重量%～10重量%がより好ましい。吸着剤としては、活性炭やシリカゲル等の一般的に市販されているもので十分である。

【0026】

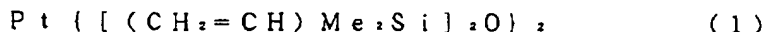
【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

（メタノールを用いた精製）攪拌装置と冷却装置を取り付けた3リットルの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー（水素当量8100、従って数平均分子量8100であるオリゴマー）1300g（0.16mol）、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル42.0g（0.24mol）、トルエン650gを仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、下記式（1）に示すビス[ジビニルテトラメチルジシロキサン]白金（0）の3重量%キシレン溶液60.5μl（5×10⁻⁵mol）を白金触媒として添加した。

【0027】

【化3】



【0028】添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時

間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキ

サンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液に、メタノール1000gを添加し、1時間攪拌した後、40分間静置して、反応液をメタノール層とシリコン層とに分離した。この2層に分離した反応液の内、メタノール層のみを除去し、残ったシリコン層を70℃、133Paに1時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、無色透明の液体1280gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、不飽和アルコールに起因するピークは全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は96重量%であった。

【0029】実施例2

(メタノールを用いた精製) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた3リットルの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量8100、従って数平均分子量8100であるオリゴマー)1300g(0.16mol)、グリセリンモノアリルエーテル31.7g(0.24mol)を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式(1)に示す白金触媒(3重量%キシレン溶液)60.5μlを添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液に、メタノール500gを添加し、1時間攪拌した後、24時間静置して、反応液をメタノール層とシリコン層とに分離した。この2層に分離した反応液の内、メタノール層のみを除去し、残ったシリコン層を70℃、133Paに1時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、無色透明の液体1260gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、不飽和アルコールに起因するピークは全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は96重量%であった。

【0030】実施例3

(水/メタノールを用いた精製) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた1リットルの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1050、従って数平均分子量1050であるオリゴマー)500g(0.48mol)、エチレングリコールモノアリルエーテル72.9g(0.71mol)を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式(1)に示す白金触媒(3重量%キシレン溶液)17.9μlを添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H

変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液に、水/メタノール=1/1溶液を250gを添加し、1時間攪拌した後、24時間静置して、反応液を水/メタノール層とシリコン層とに分離した。この2層に分離した反応液の内、水/メタノール層のみを除去し、残ったシリコン層を70℃、133Paに1時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、無色透明の液体536gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、不飽和アルコールに起因するピークは全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は97重量%であった。

【0031】実施例4

(エタノールを用いた精製) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた3リットルの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量8100、従って数平均分子量8100であるオリゴマー)1300g(0.16mol)、エチレングリコールモノアリルエーテル24.5g(0.24mol)を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式(1)に示す白金触媒(3重量%キシレン溶液)60.5μlを添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液に、エタノール500gを添加し、1時間攪拌した後、24時間静置して、反応液をエタノール層とシリコン層とに分離した。この2層に分離した反応液の内、エタノール層のみを除去し、残ったシリコン層を70℃、133Paに1時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、無色透明の液体1250gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、不飽和アルコールに起因するピークは全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は95重量%であった。

【0032】実施例5

(ポリビニルアルコールを用いた精製) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた100mlの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1320、従って数平均分子量1320であるオリゴマー)50g(ヒドロシシル基として0.038mol相当)、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(油脂製品株式会社; ユニオックスPKA-5001; ビニル基当量=217)12.4g(0.057mol)を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式(1)に示す白金触媒(3重量%キシレン溶液)2μlを添加した。添加と同時に発熱が起こ

り、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液を120℃、133Paに2時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、反応液中に過剰のポリエチレングリコールモノアリルエーテルが油滴状に分散した不均一な黄色液体58.2gを得た。得られた生成物に、ポリビニルアルコール（重合度500、和光純薬製）1.2gを添加し、1時間攪拌した後、メンブランフィルターで減圧濾過して、微黄色透明の液体57gを得た。得られた液体を観察したところ、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルに起因する油滴が全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は98重量%であった。

【0033】実施例6

（ポリエチレンオキサイドを用いた精製）攪拌装置と冷却装置を取り付けた100mlの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー（水素当量1320、従って数平均分子量1320であるオリゴマー）50g（ヒドロシシル基として0.038モル相当）、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル（油脂製品株式会社；ユニオックスPKA-5001；ビニル基当量=217）12.4g（0.057モル）を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式（1）に示す白金触媒（3重量%キシレン溶液）2μlを添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液を120℃、133Paに2時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、反応液中に過剰のポリエチレングリコールモノアリルエーテルが油滴状に分散した不均一な黄色液体58.2gを得た。得られた生成物に、ポリエチレンオキサイド（Mw=5000000、ポリサイエンス製）1.2gを添加し、1時間攪拌した後、メンブランフィルターで減圧濾過して、微黄色透明の液体56gを得た。得られた液体を観察したところ、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルに起因する油滴が全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は97重量%であった。

【0034】実施例7

（シリカゲルを用いた精製）攪拌装置と冷却装置を取り付けた100mlの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー（水素当

量1320、従って数平均分子量1320であるオリゴマー）50g（ヒドロシシル基として0.038モル相当）、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル（油脂製品株式会社；ユニオックスPKA-5001；ビニル基当量=217）12.4g（0.057モル）を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式（1）に示す白金触媒（3重量%キシレン溶液）2μlを添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液を120℃、133Paに2時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、反応液中に過剰のポリエチレングリコールモノアリルエーテルが油滴状に分散した不均一な黄色液体58.2gを得た。得られた生成物に、シリカゲル（富士デビソン株式会社；BW38）を1.2g添加し、1時間攪拌した後、メンブランフィルターで減圧濾過して、微黄色透明の液体57gを得た。得られた液体を観察したところ、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルに起因する油滴が全く認められなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は98重量%であった。

【0035】実施例8

（活性炭を用いた精製）攪拌装置と冷却装置を取り付けた3リットルの四つ口フラスコをN₂置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー（水素当量8100、従って数平均分子量8100であるオリゴマー）2000g（ヒドロシシル基として0.247モル相当）、エチレングリコールモノアリルエーテル50.4g（0.494モル）を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式（1）に示す白金触媒（3重量%キシレン溶液）92.8μl（1.2×10⁻⁵mol）を添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピークは全く認められなかった。次に、反応液を100℃、133Paに2時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、黄色液体1950gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、エチレングリコールモノアリルエーテルが残存していることが認められたため、該液体に活性炭（武田薬品工業株式会社；白鷺A）を20.3g添加して、一晚攪拌した後、メンブランフィルターで減圧濾過して、無色透明の液体1930gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、エチレングリコールモノアリルエーテルに起因するピークは全く認め

られなかった。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物であり、その収率は95重量%であった。

【0036】比較例

(従来の精製) 攪拌装置と冷却装置を取り付けた100 mlの四つ口フラスコを N_2 置換し、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマー(水素当量1320、従って数平均分子量1320であるオリゴマー)50g(ヒドロシシル基として0.038モル相当)、グリセリンモノアリルエーテル7.52g(0.057モル)を仕込む。次に、該フラスコを内温40℃に保ちながら、前記式(1)に示す白金触媒(3重量%キシレン溶液)2 μ lを添加した。添加と同時に発熱が起こり、反応が進行していることを確かめた後、内温40℃に保ちながら1時間熟成を行ない、得られた反応液をIRスペクトルにより測定したところ、片末端Si-H変性ジメチルシロキサンオリゴマーのSi-Hに由来するピーク

は全く認められなかった。次に、反応液を150℃、133Paに2時間保ちながら、低沸点成分を溜去し、さらに、メンブランフィルターで濾過して、黄色不透明の液体54.0gを得た。得られた液体をガスクロマトグラフィ分析したところ、グリセリンモノアリルエーテルに起因するピークが認められた。液体は、ヒドロキシル基含有シロキサン化合物を主成分とするヒドロキシル基含有シロキサン化合物とグリセリンモノアリルエーテルとの混合液であり、その収率は98重量%であった。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明の精製方法は、従来の精製方法では十分に除去できなかった未反応の不飽和アルコールおよび着色性不純物を、ガスクロマトグラフィ分析では検出できない程度まで除去することができる方法である。そして、これにより純度の高いヒドロキシル基含有シロキサン化合物が得られるようになった。

XP-002083090

1998

1

siloxane

- 4/44 - (C) FILE CA
- AN - 128:115408 CA
- TI - Purification of hydroxy group-containing compounds with high transparency
- IN - Yamamoto, Yuichi; Ayama, Kyouchi
- PA - Chisso Corp., Japan
- SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
CODEN: JKXXAF
- PN - JP10017670 A 19980120 Heisei
- AP - JP 96-191529 19960702
- DT - Patent
- LA - Japanese
- IC - ICM C08G077/34
ICS C07F007/08;C07F7/20;C08G77/12;C08G77/38
- CC - 35-8 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
- AB - The title compds. formed by hydrosilylation of unsatd. alcs. having unprotected OH groups with hydro siloxane compds. involves addn. of an alc. and/or water to the reaction mixt. for removal of unreacted unsatd. alcs. and colored impurities by extn. A reaction mixt. from H-terminated dimethylsiloxane (Mn 8100) and trimethylpropane monoallyl ether in toluene contg. a Pt catalyst was extd. with MeOH to obtain a colorless clear liq. product in 96% yield.
- ST - polysiloxane hydrosilylation product purifn methanol;
trimethylpropane allyl ether hydrosilylation
- IT - Polysiloxanes, preparation
RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical process); PREP (Preparation); PROC (Process)
(hydrosilylation products with unsatd. alcs.; purifn. of hydroxy group-contg. siloxane compds. with high transparency)
- IT - Unsaturated alcohols
RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical process); PREP (Preparation); PROC (Process)
(hydrosilylation products; purifn. of hydroxy group-contg. siloxane compds. with high transparency)
- IT - Hydrosilylation
Transparent materials
(purifn. of hydroxy group-contg. siloxane compds. with high transparency)
- IT - Polyoxyalkylenes, uses
RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)
(purifn. of hydroxy group-contg. siloxane compds. with high transparency)
- T - 111-45-5DP, Ethylene glycol monoallyl ether, hydrosilylation products 682-11-1DP, Trimethylpropane monoallyl ether, hydrosilylation products 25136-53-2DP, Glycerin monoallyl ether, hydrosilylation products 27274-31-3DP, Uniox PKA-5001, hydrosilylation products 31900-57-9DP, Dimethylsilanediol homopolymer, dimethylsilyl-terminated, reaction products with allyl ethers 115254-29-ODP, reaction products with allyl ethers
RL: IMF (Industrial manufacture); PEP (Physical, engineering or chemical process); PREP (Preparation); PROC (Process)
(purifn. of hydroxy group-contg. siloxane compds. with high transparency)
- 64-17-5, Ethanol, uses 67-56-1, Methanol, uses 25322-68-3
RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)
(purifn. of hydroxy group-contg. siloxane compds. with high transparency)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.